

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60088002 A**

(43) Date of publication of application: **17.05.85**

(51) Int. Cl

**C08C 1/00**

(21) Application number: **58197441**

(71) Applicant: **NOK CORP**

(22) Date of filing: **21.10.83**

(72) Inventor: **GOTO MASAO**

**(54) PRODUCTION OF COPRECIPITATE FROM  
RUBBER LATEX**

**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a coprecipitate capable of giving a vulcanized rubber excellent in fuel oil resistance, flex resistance, etc., by premixing a plasticizer and a vulcanization additive with a slurry of a rubber latex and at the same time coprecipitating the components in producing a coprecipitate from the slurry.

CONSTITUTION: A slurry is obtained which contains a rubber latex (e.g., acrylonitrile/butadiene rubber

latex), a nonreinforcing filler (e.g., carbon black), a nonionic surfactant (e.g., polyoxyethylene alkyl ether), a plasticizer component (e.g., dibutyl phthalate), a vulcanization additive component (e.g., sulfur or thiourea). The purpose coprecipitate is obtained by adding to the above slurry a coprecipitant comprising water glass and a siliconfluoride and/or titanfluoride, and thereby coprecipitating the rubber, the nonreinforcing filler, the plasticizer component, and the vulcanization additive component.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-88002

⑬ Int.Cl.  
C 08 C 1/00識別記号  
厅内整理番号  
6681-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ゴムラテックスからの共沈体の製造法

⑯ 特 願 昭58-197441

⑰ 出 願 昭58(1983)10月21日

⑱ 発明者 後藤 正男 相模原市上鶴間4の9の1

⑲ 出願人 日本オイルシール工業 東京都港区芝大門1丁目12番15号

株式会社

⑳ 代理人 弁理士 吉田 俊夫

## 明細書

## 1 発明の名称

ゴムラテックスからの共沈体の製造法

## 2 特許請求の範囲

1 ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに、水ガラスとけいフッ化塩および/またはチタンフッ化塩とを共沈剤として加え、ゴムと非補強性充填剤とを共沈させることによる。

2 ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに、水ガラスとけいフッ化塩および/またはチタンフッ化塩とを共沈剤として加え、ゴムと非補強性充填剤とを共沈させることによる。

3 ゴムラテックスからの共沈体の製造法

本発明は、ゴムラテックスからの共沈体の製造法に関する。更に詳しくは、耐燃耗油性、耐屈曲性などの点ですぐれた加硫ゴムを容易に与え得る共沈体をゴムラテックスから製造する方法に関する。

ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに、水ガ

ラスとけいフッ化塩および/またはチタンフッ化塩とを共沈剤として加え、ゴムと非補強性充填剤とを共沈させることは、先に本発明者によつて提案されており、その発明の内容は特公昭57-57481号公報および同57-20321号公報に記載されている。この発明によつて、ゴムと非補強性充填剤とを単にロール混練したものと比較して、常温强度、特に抗張力、引張強度および伸びなどの点において顕著な改善がなされた。

しかるに、ゴム成形品用途の拡大に伴ない、例えばガソリン用ダイアフラムなどの用途に用いられる場合には、耐燃料油性、耐屈曲性などの良好なことが要求される。こうした用途に用いられる加硫ゴムの場合、加硫配合剤成分と共に可塑剤成分が用いられる。従つて、前記提案によつて得られた共沈体に可塑剤成分および加硫配合剤成分を配合し、それをロール上で混練し、加硫したものは、最初からゴム、非補強性充填剤、可塑剤成分および加硫配合剤成分をロール上で混練し、加硫したものよりも良好な耐燃料油性、耐屈曲性など

を示すが(後記比較例1～2参照)、前記用途との関係で、なお一層これらの性質での改善が望まれていた。

本発明者は、かかる課題の解決方法を求めて種々検討の結果、前記共沈体の製造時に可塑剤成分および加硫配合剤成分を同時に共沈せしめることが有効な方法であることを見出した。

從つて、本発明はゴムラテックスからの共沈体の製造法に係り、共沈体の製造は、ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに、水ガラスとけいフッ化塩および/またはチタンフッ化塩とを共沈剤として加え、ゴムと非補強性充填剤とを共沈させるに取し、前記スラリー中に可塑剤成分および加硫配合剤成分を予め混合し、これらの各成分をも同時に共沈させることにより行われる。

ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに、水ガラスとけいフッ化塩および/またはチタンフッ化塩とを共沈剤として加え、ゴムと非補強性充填剤

とを共沈させることは、前記各特許公報の記載と同様にして行われる。

ラテックスを形成するゴムとしては、特に制限はないが、アクリロニトリル-アクリジンゴム、ステレン-アクリジンゴムが物性的にバランスのよい共沈体を与える、この他にアクリル系ゴム、ツブ系ゴムなども好適に用いられる。非補強性充填剤としては、黒色系のFTカーボンブラック、MTカーボンブラックなどが、また白色系のクレードルカーボンなどが、それぞれゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し、一般に約10～100重量部の割合で用いられる。また、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルエーテル、ソルビタン新脂肪エスチル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体などが、ゴムラテックス100重量部当り約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～3重量部の割合で用いられる。

共沈剤成分としての水ガラスは、ゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し、約10～50重量部の割合で用いられる。他の共沈剤成分であるけいフッ化塩、チタンフッ化塩としては、けいフッ化ナトリウム、けいフッ化アンモニウム、けいフッ化バリウム、けいフッ化マグネシウム、チタンフッ化ナトリウムなどが、ゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し約1～50重量部の割合で用いられる。

本発明においては、ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに共沈剤を加え、ゴムと非補強性充填剤とを共沈させるに取し、スラリー中に可塑剤成分および加硫配合剤成分を予め混合しておき、これらの各成分をも同時に共沈させることが行われる。

この可塑剤成分としては、ジアカルフラート、ジオクタルフラート、ジオクタルアジベート、ジオクタルセバケート、ジアカルデリコールアセテートなどが、ゴム分換算100重量部のゴムラテ

クスに対し約10～50重量部の割合で用いられる。

加硫配合剤成分としては、加硫剤および加硫促進剤が用いられ、具体的には例えばイオウ、有機ペーパーカサイドなどの加硫剤および例えばジーアトリグアニジンなどのグアニジン類、テトラメチルチウラムジアルファイトなどのチウラム類、その他直鉛華、チアゾール類、オナ尿素類、アルデヒドアミン類、アルデヒドアンモニア類、ジオカルバミン酸塩類、キサントゲン酸塩類などの加硫促進剤が、それぞれゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し約0.1～2重量部および約0.5～5重量部の割合で、分散し易い粉末状で用いられる。

この他に、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンなどのアルデヒドケトンアミン反応生成物、これ以外にアミン、イミダゾール、フェノールおよびその誘導体などの老化防止剤を、ゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し約0.5～10重量部の割合で粉末状でスラリー中に加え、

可塑剤成分および加硫配合剤成分と共に共沈させることができる。

共沈剤を用いての共沈は、従来の方法と同様にして行われるが、共沈体を完全に析出させるために、電解質、例えば塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウムなどの無機金属塩の水溶液を加えることが望ましく、析出物は水洗して界面活性剤を除き、乾燥させて得取られる。

本発明方法によれば、前記記載の提案によって得られた共沈体に可塑剤成分および加硫配合剤成分を配合し、それをロール上で混練し、加硫したものの（後記比較例2）、即ち最初からゴム、非補強性充填剤、可塑剤成分および加硫配合剤成分をロール上で混練し、加硫したもの（後記比較例1）よりも良好な耐燃耗油性、耐溶出性などを示すものよりも、これらの性質の点において、更に一段と顕著な改善効果を示しているので、得られた共沈体は前記の如き各種のゴム成形品用途に有効に使用することができる。

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 実施例

ブタジエン	72重量部
アクリロニトリル	28
水	300
アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.6
結合アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム	3.0
第3ドデシルメルカバタン	0.5
過酸銀カリウム	0.27
シアノエチル化ジエチノールアミン	0.15
水酸化カリウム	0.10

上記始方に従い、重合温度10°Cでブタジエンとアクリロニトリルとの共重合反応を行ない、NBRラテックス（固形分濃度約25%）を製造した。なお、得られた共重合体中のアクリロニトリル含有量を、ラテックスから分解された共重合体について熱分解ガスクロマトグラフィー（鳥津製作所新H-6 AM）で求めたところ、27.8モル%であった。

このNBRラテックス400重量部を、下記始方の分散液中に混ぜし、更にノニオン系界面活性剤（ボリオキシエチレンアルキルエーテル）1重量部を加えて十分に攪拌し、スラリー状態を形成させた。

	100重量部
非補強性カーボンプラック（アスカーボン）	30
（MTカーボン）	30
可塑剤（ジブチルジグリコールエセート）	45
加硫剤（イオウ）	0.7
加硫促進剤（亜鉛塵）	5
（セトロメチルウラジウムクワイト）	1.5
（ジエーラグジエジン）	0.5
密封助剤（2,2,4-トリメチル-1,2-ジ（1-メチル）-1-エチル）	3.5
ノンイオニン界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）	1.0

上記スクリーニ、水50重量部、55%水ガラス（JIS 1号）25重量部およびけい化ナトリウム15重量部からなる共沈剤を1分間激しく搅拌し大袋加え、更に全体の搅拌を続いた。約5~10分間搅拌後より共沈反応が生じ、重合体の大部が析出する。残りのラテックスには、15%塩化カルシウム水溶液100重量部を加え、残りの重合体を完全に析出させ、それを過塩素酸で脱水、洗净し、乾燥（三段化成工業製脱水水分測定装置OA-02により確認）した。

得られたゴム共沈体の全量に、滑剤としてのステアリン酸1重量部をロール上で加え、150°Cで

8分間のプレス加硫を行ない、この加硫シートについて、JIS K-6300,-6301およびASTM D-1329の方法に従つて物性値を測定した。これら物性値の測定には、オートグラフIM-100（島津製作所）などが用いられた。また、溶媒電極成長試験は、日本ゴム協会規格46巻第11号第959~963頁記載の方法を参考にして行わた。得られた結果は、後記表に示される。

#### 比較例1

実験例で得られたNBRラテックスを塩析、乾燥させて得られた固型NBR 100重量部を、やはり実験例でスラリー状態形成時に用いられた各成分（水を除く）およびスクリーニに添加された共沈剤成分（水を除く）のそれぞれの同一量と共にロール上で混練し、その後同様のプレス加硫およびプレスシートの物性値測定が行わた。

#### 比較例2

実験例において、NBRラテックス、ノニオン系界面活性剤および2種の非補強性カーボンプラックのみを、同じ共沈剤混合物を用いて共沈させ、

塗折、凝固、乾燥した後、ジブチルガリコールアセテート、イオウ、亜鉛華、テトラメチルチウラムジサルファイト、ジエーテリグアニジン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンおよびステアリン酸のそれぞれの同一量と共にロール上で混練し、その後同様のプレス加硫およびプレスシートの物理検査が行なわれた。

比較例1～2での測定結果も、次の表に示される。なお、これらの各比較例で得られた加硫ゴムの比重は、実施例で得られた加硫ゴムの比重とは同じ値を示し、また熱重量分析機器（鳥津製作所製 DT-30）により求めた熱試験パターンもほぼ同一であることから、実施例と各比較例でそれぞれ得られた加硫ゴムは、組成的にはほぼ同一と考えられる。

## 表

試験項目	実施例		比較例1		比較例2	
	レオメーターリード(150°C, 6時間) (kg/cm)	3.5	2.7	3.3	6.9	6.9
屈曲率 (M.P., +100°C)	70	65	55	50	56	56
屈曲率 ( $\times 10^3$ 回/分)	55	50	50	50	56	56
引張強さ (kg)	12	10	14	14	12	12
伸長率 (%)	126	118	122	122	120	120
引張強さ (kg/cm)	765	758	760	760	760	760
比例係数	-	-	43	39	43	43
比例係数	-	-	1,234	1,235	1,235	1,235
反発弹性 (%)	-	41	42	42	44	44
水久硬度 (100°C, 24時間) (kg)	1,43	8.0	14.0	14.0	14.0	14.0
水久硬度 (庄内水久柔軟度 (70時間)) (kg)	67.7	64.1	65.2	65.2	65.2	65.2
耐溶剂性 (100°C, 5時間) (%)	(*)	21.5	18.2	20.0	20.0	20.0
耐溶剂性 (最高点) (%)	(C)	-45	-45	-42	-42	-42
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(C)	-40	-44	-38	-38	-38
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(C)	-19	-22	-21	-21	-21
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(C)	-35	-36	-32	-32	-32
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(C)	-44	-42	-46	-46	-46
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(C)	+15	+16	+17	+17	+17
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	+13	+17	+16	+16	+16
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	-35	-37	-32	-32	-32
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	+18	+20	+20	+20	+20
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	+21	+19.3	+19.3	+19.3	+19.3
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	-0.5	-33.6	-15.3	-15.3	-15.3
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	-15.1	-19.3	-20.1	-20.1	-20.1
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	+7	+11	+9	+9	+9
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	+4.6	+6.8	+7.2	+7.2	+7.2
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	-18.8	-26.9	-23.5	-23.5	-23.5
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	-10.6	-12.7	-9.1	-9.1	-9.1
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	-5	-15	-11	-11	-11
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	-11.9	-27.5	-25.3	-25.3	-25.3
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	-10.5	-30.9	-22.6	-22.6	-22.6
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	+7.8	+25.6	+9.7	+9.7	+9.7
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	135	80	90	90	90
溶剂耐性 (100°C, 5時間) (%)	(S)	5.5	3.0	4.2	4.2	4.2
溶剂耐性 (0.18 mg/g)	0.55	0.70	0.62	0.62	0.62	0.62
溶剂耐性 (G.I.)	500,000	200,000	10,000	10,000	200,000	200,000
(100回/分) 2 cm <sup>2</sup> 耐溶剂性	2,000,000	10,000	200,000	200,000	200,000	200,000

これらの結果から、実施例および比較例2の共沈ゴムは、耐寒性、耐熱性などに関しては、比較例1のローラ混練ゴムとはほぼ同等の値を示しており、加工性、永久変形、応力緩和などの点で劣つてはいるものの、常温強度、耐潤滑油性、耐燃料油性、その他の性質の点ですぐれています。そして、このようにすぐれた性質は、比較例2のものよりも実施例のものの方が更に一段と顕著にあらわれている。

これらの組成的にはほぼ同一である加硫ゴム三者間にみられる物性上の顕著な差異は、結局のところ構造的なものに起因しているものと考えられる。即ち、共沈ゴムにあつては、共沈剤である水ガラスとけいフッ化ナトリウムとが水中で反応し、これによつてシロキサン結合（—O—Si—O—）を有するポリマーが生成し、これがゴムポリマーおよび各種配合剤間に適当に分散する結果として、このような効果が得られるものと考えられる。これに対して、比較例1のように、共沈剤成分を唯

單にロールで混入するだけではこのような反応が起らず、かかる効果が発現しないものと考えられる。更に、同じ共沈ゴムである実施例と比較例2とでは、後者では非補強性充填剤とゴムとが共沈しているだけであるが、前者ではこれ以外に可塑剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤などを同時に共沈させていため、シロキサンポリマーが配合割合により好適に分散し、その結果このようなすぐれた物性値を示すものと考えられる。

## 代理人

弁理士 吉田 俊夫